

**PROCESS FOR THE STABILIZATION OF FLUOROPOLYMERS****Publication number:** JP3500547T**Publication date:** 1991-02-07**Inventor:****Applicant:****Classification:**

**- international:** C08F8/22; C08F8/32; G02B1/04; G02B6/44; C08F8/00;  
G02B1/04; G02B6/44; (IPC1-7): C08F8/22; C08F8/32;  
C08F214/18; C08F214/24; C08F214/26; C08F216/14;  
C08F220/22; G02B6/00

**- european:** C08F8/22; C08F8/32; G02B1/04D4; G02B6/44C7F

**Application number:** JP19880509499 19880531**Priority number(s):** WO1988US01701 19880531**Also published as:**

WO8912240 (A)

**Report a data error he**

Abstract not available for JP3500547T

Abstract of corresponding document: **WO8912240**

Melt-processible copolymers of at least two halogenated comonomers from a defined class, especially perhalogenated comonomers, and particularly perfluorinated comonomers, of improved thermal stability are obtained by first contacting the copolymers with a stabilizing agent selected from bases (ammonia or amines) having a boiling point at normal pressure of at most 130 DEG C and tertiary alcohols having up to 8 carbon atoms, to form an intermediate, drying the intermediate at about 70-150 DEG C, and fluorinating the intermediate at a temperature between 20 DEG C and the lowest temperature at which the copolymer exhibits a solid state transition, then removing excess fluorine and by-products and recovering the stabilized copolymer. Such stabilized copolymers are useful for a variety of technically important applications, including as cladding for optical fibers, substrates for electronic components, thermal laminates, pipes, tubes, and fittings, etc.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

## ⑫ 公表特許公報(A)

平3-500547

⑬ 公表 平成3年(1991)2月7日

⑭ Int. Cl.

C 08 F 8/22  
8/32  
214/18

識別記号

MGT  
MHM  
MKK

庁内整理番号

8018-4 J  
8018-4 J  
7602-4 J ※審査請求有  
予備審査請求有

部門(区分) 3(3)

(全 15 頁)

⑯ 発明の名称 フルオロポリマーの安定化方法

⑰ 特 願 昭63-509499

⑱ 出 願 昭63(1988)5月31日

⑲ 翻訳文提出日 平2(1990)4月6日

⑳ 国際出願 PCT/US88/01701

㉑ 国際公開番号 WO89/12240

㉒ 国際公開日 平1(1989)12月14日

⑳ 発 明 者 ベキアリアン, ボール・ジー

アメリカ合衆国デラウェア州19703クレイモント・ニューヨークア  
ベニュー316㉑ 発 明 者 バックマスター, マーチン・デ  
イアメリカ合衆国ウェストバージニア州26105 ビエンナ・バレイビ  
ユードライブ32㉒ 出 願 人 イー・アイ・デュボン・デ・ニ  
モアス・アンド・カンパニーアメリカ合衆国デラウェア州19898ウイルミントン・マーケットス  
トリート1007

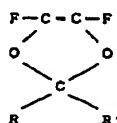
㉓ 代 理 人 弁理士 小田島 平吉 外1名

㉔ 指 定 国 AT(広域特許), AU, BE(広域特許), CH(広域特許), DE(広域特許), FR(広域特許), GB(広域特許), IT(広域特許), JP, KR, NL(広域特許), SE(広域特許)

最終頁に続く

## 請求の範囲

1) テトラフルオロエチレン; クロロトリフルオロエチレン;  $R_1C$   
 $F-C-F$ ; [式中、 $R_1$ は、1~5の炭素原子を有する第一フルオロアル  
 キル基、好ましくはペルフルオロアルキル基である];  $R_1OCF_2-C$   
 $F$ ; [式中、 $R_1$ は、 $R_2$ または、エーテル酸素及び4~12の炭素原子  
 を含む第一フルオロアルキル基、好ましくはペルフルオロアルキル基で  
 ある]; 及び以下の式



[式中、 $R$ 及び $R'$ の各々の一つは、独立にアッ素またはトリフルオロ  
 メチル基である]を有するフルオロジオキソールから成る群から選ばれ  
 た少なくとも二つのモノマーの、溶融加工できるコポリマーの高熱安  
 定性を改良するための方法であって、以下の順次のステップ:

a) 該コポリマーを、 $-COOH$ 及び $-COF$ 基の濃度を高にして  
 少なくとも化学量論量の、

(1) 常圧で高くても約130℃の沸点を有する有機アミン及びア  
 ンモニアから選ばれた塩基、及び

(2) 8までの炭素原子を有する第三アルコール  
 から成る群から選ばれた無水または水性安定剤と約25℃と200℃の  
 間の温度で少なくとも15分の時間接触させて中間体を生成させること、

b) 約70℃と150℃の間の温度で該中間体を乾燥しそして乾燥  
 させること、

c) 20℃と、該コポリマーが、一次であれまたは二次であれ、そ  
 の温度で固相転移を示す最低温度との間の温度で該中間体をフッ素と接  
 触させることによって該乾燥された中間体を改良された熱安定性を有す  
 るコポリマーに転換させること、そして

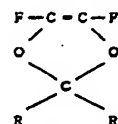
d) 反応生成物から過剰のフッ素及び揮発性副生成物を除去しそし  
 て該コポリマーを回収すること  
 の少なくとも一つのサイクルを有して成る方法。

2) ステップ(c)におけるフッ素との反応が200℃より高い温度  
 で実施される、請求項1記載の方法。

3) 該コポリマーが一次転移を示さない、請求項2記載の方法。

4) 該コポリマーの最低ガラス転移温度が125℃、好ましくは13  
 5℃、もっとも好ましくは150℃である、請求項3記載の方法。

5) 該コポリマーが以下の式



[式中、 $R$ 及び $R'$ の各々の一つは、独立にアッ素またはトリフルオロ  
 メチル基、好ましくはトリフルオロメチル基である]のフルオロジオキ  
 ソールのコポリマーである、請求項4記載の方法。

6) 該コポリマーがペルフルオロ-2,2-ジメチル-1,3-ジオキソールとテトラフルオロエチレンのコポリマーである、請求項5記載の方法。

7) 該安定化されたコポリマーが、フリーエ交換紫外光法によって測定して、1キログラムのコポリマーあたり5未満、好ましくは2ミリ当量未満の-COFを有する、請求項6記載の方法。

8) 該安定剤がアンモニアまたはアミンである、請求項1記載の方法。

9) 該アミンが、プロピルアミン、ブチルアミン、ピエチルアミン、ジプロピルアミン、トリエチルアミン、2-エチルブチルアミン、ピペリジン、モルホリン及びピリジンから成る群から選ばれる、請求項8記載の方法。

10) 該安定剤が第三アルコール、好ましくはtert.-ブチルアルコールである、請求項1記載の方法。

11) 該安定剤が塩基であり、そしてそれが少なくとも70℃の温度で該コポリマーと接触せられる、請求項6記載の方法。

12) 該安定剤が第三アルコール、好ましくはtert.-ブチルアルコールであり、そしてそれが、該コポリマーの最低ガラス転移温度より約40℃下と最低ガラス転移温度より50℃上との間の温度で該コポリマーと接触せられる、請求項6記載の方法。

13) 該コポリマーがまず水性エマルジョン中での共重合によって製造される、請求項1または12記載の方法。

14) テトラフルオロエチレン：クロロトリフルオロエチレン；R，CF=CF。[式中、Rは、1-5の炭素原子を有する第一フルオロアルキル基である]；R，OCF=CF。[式中、Rは、R，または、エーテル酸素及び4-12の炭素原子を含む第一フルオロアルキル基である]から成る群から選ばれた少なくとも一つのモノマーとの、無定形の溶融加工できるコポリマーであって、

ジオキソールと、テトラフルオロエチレン；クロロトリフルオロエチレン；R，CF=CF。[式中、Rは、1-5の炭素原子を有する第一フルオロアルキル基である]；R，OCF=CF。[式中、Rは、R，または、エーテル酸素及び4-12の炭素原子を含む第一フルオロアルキル基である]から成る群から選ばれた少なくとも一つのモノマーとの、無定形の溶融加工できるコポリマーであって、少なくとも125℃、好ましくは少なくとも135℃、もっとも好ましくは少なくとも150℃のガラス転移温度、及びフリーエ交換紫外光法によって測定して、1キログラムのコポリマーあたり5未満、好ましくは2ミリ当量未満の-COF含量を有するコポリマー。

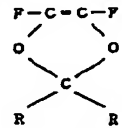
17) ペルフルオロ-2,2-ジメチル-1,3-ジオキソールとテトラフルオロエチレンとのコポリマーである、請求項16記載のコポリマー。

18) コア及びクラッドから成る光ファイバーであって、該クラッドが、一次転移を示さずして請求項1記載の方法に従って安定化された、テトラフルオロエチレンとペルフルオロ-2,2-ジメチル-1,3-ジオキソールとのコポリマーである光ファイバー。

19) コア及びクラッドから成る光ファイバーであって、該クラッドが、一次転移を示さずして請求項8記載の方法に従って安定化された、テトラフルオロエチレンとペルフルオロ-2,2-ジメチル-1,3-ジオキソールとのコポリマーである光ファイバー。

20) コア及びクラッドから成る光ファイバーであって、該クラッドが、一次転移を示さずして請求項13記載の方法に従って安定化され

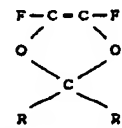
ルキル基である]；R，OCF=CF。[式中、Rは、R，または、エーテル酸素及び4-12の炭素原子を含む第一フルオロアルキル基である]；及び以下の式



[式中、R及びR'の各々の一つは、独立にフルオロまたはトリフルオロメチル基である]を有するフルオロジオキソールから成る群から選ばれた少なくとも二つのモノマーの、溶融加工できるコポリマーであって、請求項1記載の方法を施された結果として改良された高安定性を有するコポリマー。

15) フリーエ交換紫外光法によって測定して、1キログラムあたり20未満、好ましくは5未満、もっとも好ましくは2ミリ当量未満の-COF含量を有する、請求項14記載のコポリマー。

16) 以下の式



[式中、R及びR'の各々の一つは、独立にフルオロまたはトリフルオロメチル基、好ましくはトリフルオロメチル基である]を有するフルオロ

テトラフルオロエチレンとペルフルオロ-2,2-ジメチル-1,3-ジオキソールとのコポリマーである光ファイバー。

21) コア及びクラッドから成る光ファイバーであって、該クラッドが請求項16記載のコポリマーである光ファイバー。

22) コア及びクラッドから成る光ファイバーであって、該クラッドが請求項17記載のコポリマーである光ファイバー。

23) 該コアがガラスまたは石英である、請求項18記載の光ファイバー。

24) 該コアが合成有機材料、好ましくはポリカーボネートまたはポリ(メチルメタクリレート)である、請求項18記載の光ファイバー。

25) 該コアがガラスまたは石英である、請求項22記載の光ファイバー。

26) 該コアが合成有機材料、好ましくはポリカーボネートまたはポリ(メチルメタクリレート)である、請求項22記載の光ファイバー。

27) 該コアがポリ(メチルメタクリレート)から調製されたポリグタルイミドである、請求項22記載の光ファイバー。

## 図 説

## フルオロポリマーの安定化方法

## 発明の要約

本発明は、ある種のフルオロポリマー、特に多くのハイテク用途、例えば電子装置及び光ファイバーにおいて有用であるフルオロポリマーの安定化方法に関する。

当該技術においては多くのフルオロポリマーが知られている。それらは、特に、二またはそれより多いモノマー、例えばテトラフルオロエチレン(TFE)、ヘキサフルオロプロペン、クロロトリフルオロエチレン、ペルフルオロ(メチルジニルエーテル)及びペルフルオロ(2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール)(PDD)の種々のコポリマーを含む。

このようなコポリマーは、しばしば、溶融加工でき、そしてかくして高温で加工することができる。しかしながら、それらは、しばしば、高温処理の間にいくつかの劣化を受け、そしてかくしてそれらの望ましい性質、例えば良好な光透過性のいくつかを失う。この熱的劣化は、種々の反応性末端基、例えばカルボキシル(-COOH)及びフルオロカルボニル(-COF)の存在に起因することを突きとめることができる。前者は高温で二酸化炭素を放出する傾向があり、一方後者は、熱的にはもっと安定であるが、それにもかかわらず水分の存在下で加水分解する傾向があり、これは通常は完全には避けることができず、そしてカルボキシル基に転換される。このような加水分解はまた、結果として、多くの金属、ガラス及び石英を含むほとんどの工業的に重要な材料に對

ルオロ(2-メチル-1,3-ジオキソール)及びそのコポリマーを開示している。

スクワイア(Squire)の米国特許4,399,284は、ペルフルオロジオキソール及びそのコポリマーを開示している。

スクワイアの米国特許4,530,569は、PDDの飽和形コポリマー及びこれらのコポリマーを有する光ファイバークラッドを開示している。

米国特許4,530,589号中に述べられたコア/クラッド光ファイバーは良好な耐熱性を有する。この特許の実施例1は、113dB/kmの光學損失を持った、飽和形PDD/TFEコポリマーを有する融解シリカ光ファイバークラッドを述べている。いくつかの用途には適切であるけれども、これは、光シグナルの長距離伝送には適切ではない。通常は、20dB/kmより多い損失はいくつかの用途においては望ましくない。かくして、20dB/kmの損失を有する線路は約1000mまでの距離に使用することができ、113dB/kmの損失を有する線路は約180mまでの距離に有用であり、そして2000dB/kmの損失を有する線路はなお約10mまでの距離に有用であろう。光學/電気スイッチャセンサのための多数の応用、例えば電子レンジ、コピー機、化学反応炉及び炉における応用が10mまたはそれ未満の距離を含むが、より低い損失は光ファイバーをもっと広範囲に有用にする。

多重結合、例えばカルボニル基を含む溶融加工できるコポリマーは、多重結合がある波長の光を吸収するので、光ファイバーには不適当であ

して腐食性であるフッ化水素酸の放出をもたらす。

不安定な末端基の除去は、長い間、TFEのペルフルオロ化された溶融加工できるコポリマーの技術の重要な部分であった。シュファイヤー(Schreyer)の米国特許3,085,083は、このようなポリマーを「好ましくは、少なくとも7のpHを有する無機化合物、例えば安定な塩基の存在下で-200-400°Cの温度で水によって処理して、そして全体的な末端基の少なくとも半分をジフルオロメチル基の形で有するフルオロカーボンポリマーを回収した。しかしながら、ジフルオロメチル末端基、-CF<sub>2</sub>Hを有するポリマーは、ある波長の光の吸収のために光ファイバーにおける使用のためには劣っている。

ブックマスター(Buchmaster)らの米国特許4,675,380は、塩酸及び水と偽ざらない媒体の存在下で原料によって製造されそして次に単離された溶融加工できるTFEコポリマーのフッ素化を提示している。不安定な末端基の数は、10%の炭素原子あたり80未満に減少した。

デュボンの米国特許1,210,794は、不安定な末端基の数を減少させるためのフルオロカーボンコポリマーのフッ素化を開示している。本願発明に関するコポリマーを使用する時には、この米国特許の方法は、すべての不安定な末端基を除去するために少なくとも225°Cのフッ素化温度を用いた。この米国特許は、フッ素化するのがもっとも困難な基であることがずっと分かっている-COP末端基については何も特別に述べてはいない。

アンダーソン(Anderson)らの米国特許4,594,399は、ペルフ

ろう。ペルハロゲン化ポリマー中の多重結合は、200°Cまたはそれ以上のフッ素化によって破壊することができる。

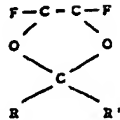
フルオロポリマーのフッ素化は多重結合及び不安定な末端基の数を減少させるけれども、実質的にすべての-COP基を除去するための完全なフッ素化は、高い温度、通常200°C以上を要求する。しかしながら、ポリマーがフッ素化温度で軟化または溶融し始める時には、このような方法はポリマー粒子のアグロメレーションを引き起こし、このアグロメレーションは、それらの以後の取り扱い及び加工における困難を導く。

さらにまた、高温フッ素化は、装置の腐食を引き起こす可能性がある。

それ故、200°Cを超えない温度での、そしてとにかくフルオロポリマーが溶融または融解に軟化する温度より低い温度でのフルオロポリマーのフッ素化を可能にすることが望ましい。

## 発明の要約

本発明によれば、テトラフルオロエチレン；クロロトリフルオロエチレン；R<sub>1</sub>CF=CF<sub>2</sub>、[式中、R<sub>1</sub>は、1-5の炭素原子を有する第一フルオロアルキル基である]；R<sub>2</sub>OCP=CF<sub>2</sub>、[式中、R<sub>2</sub>は、R<sub>1</sub>または、エーテル酸素及び4-12の炭素原子を含む第一フルオロアルキル基である]；及び以下の式



〔式中、R及びR'の各々の一つは、独立にフッ素またはトリフルオロメチル基である〕を有するフルオロジオキソールから成る群から選ばれた少なくとも二つのモノマーの、溶融加工できるコポリマーの高熱安定性を改良するための方法であって、以下の順次のステップ：

a) 該コポリマーを、該コポリマー中に存在するすべての-COOH及び-COP基の濃度を高にして少なくとも化学量論量の、

(1) 高くても130℃の高温での沸点を有する有機アミン及びアノニアから成る群から選ばれた塩基、及び

(2) 8までの炭素原子を有する第三アルコール

から成る群から選ばれた触媒または水性安定剤と約25℃と200℃の間の温度で少なくとも約15分の時間接触させて中間体を生成させること、

b) 約70℃と150℃の間の温度で該中間体を単離しそして乾燥させること、

c) 200℃と、該コポリマーが、一次であれまたは二次であれ、その温度で固相(solid state)転移を示す最低温度との間の温度で該中間体をフッ素と接触させることによって該乾燥された中間体を改良された熱安定性を有するコポリマーに転換させること、そして

即ち、ポリマーが、溶融加工後例えば押出機または射出成形装置において形のある物品例えばフィルムまたは塗膜に加工することができることを意味する。

好ましいR、CF<sub>3</sub>-CF<sub>2</sub>、モノマーにおいては、R<sub>1</sub>はペルフルオロアルキル基、特にCF<sub>3</sub>である。好ましいR<sub>2</sub>、OCF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>、モノマーにおいては、好ましいR<sub>3</sub>はペルフルオロアルキル基、特に-CF<sub>3</sub>または-CF<sub>2</sub>、CF<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub>、あるいは酸素含有ペルフルオロアルキル基である。PDDは好ましいモノマーである。TFEとそれとの無定形コポリマーは、多数の用途において、特に光ファイバーのためのクラッドとして有用である。1986年9月4日に出願されたE.N. スクワイヤの共に特許中の許された出願番号904,095号は、高いT<sub>g</sub>を有する一群の特に好ましいPDDの無定形コポリマーを開示している。これらの無定形PDDコポリマーは、3M社からFC-75高という商標の下で入手できるペルフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン)中に溶解可能であり、そして多数のその他の素晴らしい性質、例えば高い弾性率(modulus)、高い強度、溶融加工性、1.29~1.40の範囲内の異常に低い屈折率、優れた静電特性、高い化学安定性及び低い水吸収を有する。必要な範囲で、出願番号904,095号の開示は、引用によって本特許書中に組み込まれる。

さらに、光ファイバーに対するこれらのPDDコポリマーの最も重要な性質は、低等されるべき通常の放電の光に対するそれらの透明性である。

## 特表平3-500547(4)

d) 反応生成物から過剰のフッ素及び揮発性副生成物を除去しそして該コポリマーを回収すること

の少なくとも一つのサイクルを有して成る方法がここに提供される。

### 図面の簡単な説明

図は、X線蛍光(X-ray fluorescence)によって測定された、TFEとのコポリマー中のPDDのモル分率とT<sub>g</sub>との間の関係を表す。

### 発明の詳細な説明

本発明の方法に関するフッ素化コポリマーは、主に結晶性、主に無定形、または完全に無定形である。多くのこのようなコポリマーが、技術または特許文献から知られている。顕著な結晶性の性質を有するコポリマーは、しばしば“一次転移”と呼ばれる、明確な相転移温度を示す。顕著な無定形の性質を有するコポリマーは、通常はT<sub>g</sub>と表される。“二次転移”と呼ばれる、少なくとも一つのガラス転移温度を示す。無定形コポリマーは、数個のガラス転移温度を示すかもしれないが、本明細書及び請求の範囲に関しては、最低のこのような温度が主な関心事である。同様に、顕著な結晶性の性質を有するコポリマーは、相転移温度に加えて、一またはそれより多くのガラス転移温度も有するかもしれない。本明細書及び請求の範囲に関しては、相転移であれまたはガラス転移であれ、最低のこのような温度が主な関心事である。本発明の無定形コポリマーは単一のT<sub>g</sub>だけを有することが好ましい。

本発明の方法において使用されるすべてのコポリマーは溶融加工できる。本明細書及び請求の範囲に関しては、“溶融加工できる”という術

共に特許中の出願番号904,095号において開示したように、これらの無定形PDDコポリマーはまた、多数のその他の用途、例えば光学レンズ、電子部品例えば印刷基板、熱伝導部品、パイプ、チューブ及び部品(fittings)などに適当である。

TFEと無定形コポリマー中のPDDの量が増加するにつれて、必ずしも線形の様式ではないが、T<sub>g</sub>もまた増加することが、出願番号904,095号中で示された。本発明の方法において使用される無定形コポリマーは少なくとも125℃のT<sub>g</sub>を有することが好ましい。

無定形コポリマー、特に本発明の方法によって安定化された無定形PDDコポリマーのための最も重要な用途の一つは、光ファイバーにおけるクラッドとしてである。プラスチックのコアとプラスチックのクラッドを有する光ファイバーは良好な柔軟性を有し、そしてこのタイプの光ファイバーは、光通信の分野において、例えば工場自動化及び車例えば自動車における照度感測のために、そして大規模ディスプレイ装置における光学情報媒体として、今や広く使用されている。

コアとしてポリメチルメタクリレートまたはポリカーボネートそしてクラッドとしてフッ化ビニリデン/テトラフルオロエチレンコポリマーまたはフルオロアルキルメタクリレートポリマーから成る光ファイバーが、これまでのところ、このような目的のために使用されてきた。しかしながら、これらの光ファイバーは、良好な耐熱性及び耐腐蝕性を有する。一方、本発明のある種の安定化されたペルフルオロコポリマーは、高められた温度での操作性を含む優れた性質を有する光ファイバーを製造す

るために特に適当である。本発明の方法は、200℃またはそれ以下で酸化するペルハロカーボンポリマー中の-COF及びその他の多量結合を安定的に脱炭させることを実際にする。

本発明の方法によって安定化されるべき出発のコポリマーは、-COF末端基を有し、そしてまた-COF末端基よりも除去するのが容易である-COOH末端基を含んでもよい。特に、共重合温度より上のT<sub>g</sub>を有するTFE/PDDコポリマーは、重合の固または後のどちらかに生成され得る-COF末端基を有する傾向がある。

本発明者らは末端基の化学のいかなる解釈によっても拘束させることを欲しないが、本発明者らは、アミンまたはアンモニウムと-COF基との反応がアミン塩またはアミドのどちらかに導き、これらは両方とも-COF基よりももっと容易に脂肪酸化されると信じる。アミン塩の方がより容易に脂肪酸化される。水の存在及び第二または第三アミンの使用が好ましい。何故ならばこれらの条件は塩生成を促進するからである。第三アルコールがどのようにして-COF末端基と反応してこれらの末端基を除去するのかは知られていないが、第三アルコールによる処理の後でいくらかのカルボキシル末端基が見いだされる。1-アルキルエステルが生成されそして次に熱分解されてオレフィンとCO<sub>2</sub>を失うのであろう。

本発明の方法に従って安定化されるべき出発のコポリマーへの適当なモノマーの共重合は、一般に公知の方法で実施される。開始剤はノンテロジェニック (non-teleogenic) でなければならない。これは、それ

実質的に一定なフリーラジカル濃度を達成する一つの方法はレッドックス開始剤を使用することであり、それらは、それらが一緒に混合される速さと同じ速さでフリーラジカルを生成させる。充分に均一なフリーラジカル濃度を達成する別の方法は、開始剤の半減期が短い温度で重合させながら開始剤を連続的に添加することである。

反応器に仕込まれるモノマーの初期比率は、コポリマーに所望のガラス転移温度としてかくして所定のモノマー含量を与えるように選択される。この初期比率は、モノマーの各々の反応性から容易に計算することができる。

セーパッチの重合が進むにつれて、実質的に一定な反応速度を維持するために追加のモノマーを添加する。これらの添加は、連続的にあるいは各々のバッチ添加で為されてよい。

モノマー及び開始剤のこれらの添加は、重合が少なくとも80%完了するまで、好ましくはそれが少なくとも80%完了するまで、そして理想的にはそれが完了するまで続けるべきである。もし重合が約80%完了するまでモノマーの添加を続ければ、以後の重合は、存在するモノマーの比率を簡単に変えることはないであろう。当業者は、一定な組成を有するコポリマーを得るために添加の条件及び速度を調節することができるであろう。

重合圧力は限定的ではなく、そして温度、生成物中に含まれる反応性の低いモノマーの量、及び所望の重合の速度によっておおよそ決定される。

が所望のレベル以下のコポリマーの分子量の減少を引き起こさないことを意味する。レッドックス開始剤例えば過硫酸アンモニウム/SO<sub>2</sub><sup>2-</sup>、BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>/SO<sub>2</sub><sup>2-</sup>、HOC1/SO<sub>2</sub><sup>2-</sup>などを使用することができる。

二つの成分が反応する時にフリーラジカルの発生が速まるので、これらの開始剤は任意の好都合な温度で使用することができる。

過硫酸塩例えば過硫酸アンモニウム及び過硫酸カリウム；ペルオキシド例えばビスフェニルペルオキシド；そして過硫酸塩とペルオキシドの混合物もまた開始剤として使用することができる。非水系共重合の場合においては、有機溶媒中に溶ける開始剤を使用することができる。

各々の開始剤は、その分解が結果として好都合な速度でフリーラジカルの生成をもたらすような温度で使用される。これらの温度は当該技術において公知である。

反応媒体は好ましくは水である。重合の間コポリマーを分散させておくためにノンテロジェニックな分散剤を使用することが望ましい。適当な分散剤は当該技術において公知である；典型的な分散剤はペルフルオロオクタン酸及びペルフルオロノナン酸のアンモニウム塩である。開始剤及び分散剤の選択は、上で述べた以外は限定的ではない。

特にセーパッチのプロセスにおいて、先ず的に均質なコポリマーを得るためには、実質的に一定なフリーラジカルの濃度及び存在するモノマーの比率を持つことが望ましい。これは、実質的に一定の組成を有するコポリマーを作ることを可能にする。特にやや大きな規模で操作する時には、一定の組成を得る別の方法は連続重合を使用することである。

共重合の間に使用されていた分散剤よりも粘性な分散剤を、維持することにより凝固させることによって、コポリマーを水性共重合の後で分離することができる。凝固剤は、カワチ (Kawachi) の米国特許4,451,816及びクルーズ (Kuhle) の米国特許4,368,298中に一般的に述べられた方法で用いることができる。あるいは、小さな粒子例えば粒 (grains) または小さなベレットの形で水に濡れないコポリマーを生成させる。ブクマスターの米国特許4,875,380中で使用された凝固剤を使用することもできる。

通常は、もし水と混和しない液体がゲルに添加されるならば、水と混和しない液体の量は、乾燥重量基準で1部のコポリマーあたり0.25〜3.0部である。好ましくは、この水と混和しない液体は、25℃で35ダイン/cmより大きくない表面張力を持つべきであり、そしてそれは、30〜150℃の範囲内の沸点を持つべきである。本発明の方法において適当な混和しない液体の典型的な例は、脂肪族炭化水素例えばヘキサン、ヘプタン、オクタン及びデカリン、またはそれらの混合物；芳香族炭化水素例えばベンゼン、トルエン及びキシレン；ハロゲン化された炭化水素例えば四塩化炭素、モノクロロベンゼン、トリクロロトリフルオロエタン、ジフルオロトリフルオロエタン、及びテトラフルオロエタレンの液体オリゴマーである。上の有機液体の一つとの混合の結果としてコポリマー粒子が生成した後で、熱及び/または減圧の付与によってこの有機液体を除去する。この段階では、コポリマー粒子はもはや本質的に水に濡れることができない。粒子サイズは、ある程度、

## 特表平3-500547(6)

使用された特定の有機酸体及びコポリマーに対するその重量の比率に依存する。

非水系重合もまた、一定の収率を有するコポリマーを生成させる一定の条件下で実施することができる。非水系中で作られたコポリマーのあるものはまた-COP基を含有し、そしてそれらもまた本発明の方法によって安定化させることができる。

### コポリマーの安定化

#### 塩基の選択 (Option)

この選択においては、例えば、アミンまたは水酸化アンモニウム、または強塩基、または何らかのその他の電解質の添加によって、水性分散液を凝固させ、必要に応じてゲル化させ、そして水と親和しない固体を、洗淨を続けながらこのゲルに添加してよい。ゲルは、水及び、水で濡れていないコポリマー粒子の別々の相に別れる。

後に続く脂肪酸化ステップを容易にさせる、コポリマーの-COP基と塩基との主な反応は、酸過されそして乾燥されたコポリマーについて、あるいは重合ステップにおいて得られたコポリマー-水混合物について直接に実施することができる。適切な塩基は、アンモニウムに加えて、例えばプロピルアミン、ブチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、トリエチルアミン、2-エチルブチルアミン、ピペリジン、モルホリン、及びピリジンを含む。すべてのこれらの有機アミンは、良好な水溶解性、及び凝固の間のそれらの早すぎる損失を防止するのに適切な高い沸点を有する。アミンの低い分子量及び高い水溶解性は、それらのコ

ポリマーとの反応の速度（あるいはそれらのコポリマー中への拡散の速度）を増加させる。アンモニウム、ジエチルアミン及びブチルアミンは、より速い反応を供給し、一方ピリジン、トリエチルアミン及びピペリジンは、より遅く反応する。反応の速度はまた温度と共に増加するが、この温度は、好ましくは融点コポリマーのT<sub>g</sub>を超えてはならない。アミンは、-COP基とアミン基またはアミドを生成させることができるが、水の存在は塩の生成を促進させる。

塩基との反応が完了した後で、好ましくは75〜150℃で、コポリマー粒子は水相から分離され、過剰の塩基を除去するために必要に応じて洗淨され、そして約70〜150℃で、ただし融点コポリマーのT<sub>g</sub>以下で、好ましくは減圧下でそして不活性ガス例えば窒素でバージしながら、乾燥される。

コポリマーの分解によって毒性のヘキサフルオロアセトン及びペルフルオロイソブチレンが生成させるかもしれないので、オフガスは注意して取り扱わなければならない。

代替りの方法としては、塩基との反応を、コポリマー凝固及び乾燥の後で別のステップとして実施することができる。この場合には、好ましくはそれは、圧縮成形されたコポリマーフィルムのアクリル交換紫外分光測定において1883cm<sup>-1</sup>での吸収がなくなるまで、約75〜150℃で実施される。塩基の量は、-COP及び-COOH基の量を基にして少なくとも化学量論量であるべきであるが、より多い量がより好都合である。反応速度は過剰の塩基によって増加する。この過剰に關

しては限界的上限はない。

塩基との反応の後で、コポリマーは、任意の便宜的な手段、例えば過濾、遠心分離、塩基の蒸発などによって塩基から分離され、そして70〜150℃で、ただし融点コポリマーのT<sub>g</sub>より高くない温度で乾燥される。水酸化アンモニウムが塩基である時には、150℃を超える乾燥温度は、酸脂肪酸化基の再生を引き起こすかもしれない。

### 第三アルコールの選択

重合ステップにおいて作られた水性分散液を、洗淨しながら凝固させまたは電解質との接触によってゲル化させ、次に乾燥及び乾燥させる。アミンの選択におけるように、水と親和しない固体を、乾燥ステップにおいてゲルに添加してもよい。

次のステップは、乾燥されたコポリマーを、好ましくは細かく分離された状態で、第三アルコールと接触させることである。洗淨及び乾燥によるその除去を容易にするために、水溶性の第三アルコールが好ましい。tert-ブチルアルコールがもっとも好ましい。

第三アルコールの量は、COOH及び-COP基を基にして少なくとも化学量論的であればならず、そしてこのアルコールは典型的には過剰に存在する。この過剰の量は限界的ではなく、そしてコポリマーをスラリー化するのに充分なアルコールを使用することが好都合である。

この反応は、25〜200℃で、好ましくはコポリマーのT<sub>g</sub>より40℃下ないしT<sub>g</sub>の50℃上の温度で、しかしアルコールの分解温度以下で実施される。T<sub>g</sub>よりずっと下過ぎる温度の使用は、コポリマー

の溶解及び第三アルコールによる浸透を遅らせるであろう。この反応の目的のために、可溶剤例えばC<sub>1</sub>F<sub>3</sub>C-CCl<sub>3</sub>Fを添加することによってT<sub>g</sub>を低下させることができる。ペルフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン)または類似のペルフルオロ化溶媒は、少量で使用される時に、同じ効果をもたらすであろう。T<sub>g</sub>以上の温度の使用は、コポリマー粒子が一層に塊になることを引き起こしがちなので、T<sub>g</sub>がもっとも好ましい温度上限である。

反応時間は、選ばれた温度に依存し、そしてコポリマー中の-COP基の濃度を所望のレベルに、好ましくはゼロに減少させるのに充分に長くなければならない。典型的には、6〜8時間が適切である。圧力は限界的ではなくそして大気圧または自蒸気圧でよい。

次に、任意の好都合な方法で、例えばアルコールに対する揮発性溶媒による洗淨、過濾、及び一定重量への乾燥によってアルコールを除去する。この乾燥は極性有機溶媒でよい。tert-ブチルアルコールの場合には、この溶媒は水でよい。乾燥条件は限界的ではない；100℃での一晚の乾燥が典型的である。

### 脂肪酸化

温度範囲の下端での脂肪酸化には、より長い時間が必要であるが、この反応は、官能基の所望の除去が達成されるまで選ばれた温度で続けなければならない。脂肪酸化は色を除去するばかりでなく、また、前の段階で生成されたアミド、アミン塩、及び第三アルコールのエステル並びに残留する-COOH、-H、-COP（比較的高い温度で）、CF-

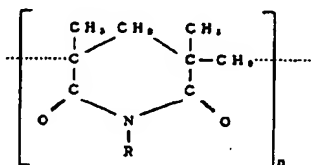
CF<sub>3</sub>及び-SO<sub>3</sub>H基をも吸着するように見える。ジオキソールコポリマー、特にTFE/PDDの場合においては、-COF末端基を5以下、好ましくは2mg/kgコポリマー以下に減少させることが望ましい。もし本発明の方法のサイクルの快で望ましくない末端基が残るならば、もう一つのサイクルを実施することができる。

本発明の重要な利点は、それが、200℃以下のT<sub>g</sub>を有する無定形コポリマーの-COF基の除去及び安定化を可能にすることである。

反応器に供給されるフッ素ガスの濃度は限界的ではない。不活性ガス例えば窒素中の10〜25%（容量による）の濃度が適当であり、15〜25%v/v範囲の濃度がアミン塩のフッ素化にとっては好ましい。不活性ガスの存在は、過度の温度に導く過度に速い反応を防止する。

#### 光ファイバー

PDDコポリマーによってクラッドされた本発明による光ファイバーのコア成分としては、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリニメタクリレートポリマー、ポリカーボネート、フルオロアルキルメタクリレートポリマー、フルオロスチレンポリマー、 $\alpha$ -フルオロアクリレートポリマー、以下の式：



共に光ファイバーに使用される時には、生成するクラッド光ファイバーは、高価の用途に、例えば、自動車エンジン部分中の監視装置からダッシュボードへの情報の伝達に適している。

#### 試験方法

それらのコポリマー中のTFE及びPDDの繰り返し単位の重量パーセントは、X線蛍光（XRF）によって測定することができる。これは、PDD/TFEコポリマーに関する図のPDDのモル%対T<sub>g</sub>のプロットを描くために使用された技術であって、そしてこのプロットは、後に、T<sub>g</sub>からPDD含量を推定するために使用された。測定は、フィリップスエレクトロニクスインスツルメント1404XRF分光計で実施された。サンプルは、約1mmの厚さの50mmの径の円盤の形であった。酸素及びフッ素の重量パーセントの関数としてのX線蛍光強度の日盛り校正は、未知のPDD-TFEコポリマーの予知されたフッ素及び酸素含量を内包する既知の組成の三つのコポリマーサンプルを用いて実施された。これらの標準品は、PDDホモポリマー、40重量%のペルフルオロ（メチルビニルエーテル）と60重量%のテトラフルオロエチレンとのコポリマー、及び98.1重量%のテトラフルオロエチレンと3.9重量%のペルフルオロ（プロピルビニルエーテル）とのコポリマーであった。後の二つのポリマーの組成は、重合の間のオフガスの正確な測定によって日盛り校正された赤外分光法によって決定された。

使用された分析の精度は、約5.0nmの有効d間隔を持っていた。フッ素の蛍光強度係数は、43.5°-2θであり、そして酸素強度係数は、

【式中、

Rは、低級アルキル、シクロアルキルまたはフェニルを表す]

によって表されるグルタリミド単位を有するポリマー；備けられたシリコンポリマー、備けられたアクリレートポリマー、ポリ-4-メチルペンテン-1、備けられたフッ素ポリマー、ポリアルシロカーボネート、フッ素化シリコンポリマー、石英ガラス及びシリカガラスを使用することが可能である。グルタリミドポリマーの製造は、ササキ（Sasaki）の米国特許4,693,553中に述べられている。本発明のコア/クラッド光ファイバーは、共押し出しによって、あるいはコアをクラッドのコポリマーによって被覆することによって製造される。

共押し出しによる本発明の光ファイバー、特にブラスタックのコアの光ファイバーの製造においては、無定形のPDDコポリマーは、250℃で測定して100sec<sup>-1</sup>のせん断速度で30,000より高くなく、好ましくは20,000より高くなく、もっとも好ましくは10,000ポイズより高くなく粘度を持つべきである。コア成分及びクラッド成分は、コア成分のメルトフロー速度が、4kg/cm<sup>2</sup>の荷重の下で測定して、クラッド成分のメルトフロー速度より小さいように選ばねばならない。これらの条件下では、本当に円形の断面及び優れた光伝送性質を有するコア/クラッド光ファイバーを得ることができる。クラッドのコポリマーは、好ましくは、少なくとも125℃、殊に少なくとも135℃、そしてもっとも好ましくは少なくとも150℃のT<sub>g</sub>を持つべきである。このような高いT<sub>g</sub>のクラッドコポリマーが耐熱性コアと

は、57.1°-2θであった。約20〜90モル%のPDDの組成範囲に及ぶ未知の組成の五つのTFE/PDDコポリマーをXRFによって分析した。63.7重量%のフッ素及び11.2重量%の酸素（71.9モル%のPDD、28.1モル%のTFEに対応する）を含むサンプルの10回繰り返し測定は、フッ素に関して0.34%のそして酸素に関して1.9%の二乗平均平方根分散（root mean square variance）を与えた。

PDD/TFEコポリマー以外のコポリマーは、赤外分光法によって検査され、そして赤外分光法は、それらの予知されたコポリマー構造を確認する。

一次転移（結晶性転移）及び二次転移（ガラス転移温度）は、ASTM D 3418-82に従って示差走査熱量測定法（DSC）によって測定した。T<sub>g</sub>値のいくつかは、デュポン熱分析計モデル1090とモデル910または912DSCモジュールのどちらかを用いて測定した。その他のT<sub>g</sub>値は、デュポンのモデル9900熱分析計とモデル910または912DSCモジュールとを用いて測定した。温度は、標準として鉛及びインジウムを用いる二点法を用いて日盛り校正した。サンプルは、10〜20mgのサンプルサイズを用いて20℃/分で操作した。T<sub>g</sub>は、勾配変化の始点（onset）として測定した（ASTM D 3418-82の第2図中のT<sub>i</sub>）。融解温度、T<sub>m</sub>は、ASTM D 3418-82の第1図におけるように、ピーク温度として測定した。

TFE/PDDコポリマー中の酸フッ化物基含量は、フーリエ変換赤



外分光法 (FTIR) によって測定した。コポリマーサンプルは、コポリマーのT<sub>g</sub>より約100℃上の温度で51と255マイクロナークの間の厚さのフィルムに圧縮成形することによって固定のために固結した。成形されたフィルムを、パーキンエルマーモデル1750またはニコレットモデル5DXのFTIR分光計中に装着及び配置し、そして2 cm<sup>-1</sup>の分解能で4000と450 cm<sup>-1</sup>の間を逐次測定した。次に、生成するスペクトルを、吸光度モードで拡大された横軸でプロットした。1929 cm<sup>-1</sup>のバンドを内部厚さバンドとして使用した。このバンドに関する吸光度を約1880 cm<sup>-1</sup>と1890 cm<sup>-1</sup>の間で引いたベースラインを用いて測定した。酸フッ化物は、1883±2 cm<sup>-1</sup>での吸光度から測定し、このバンドのためのベースラインは約1890 cm<sup>-1</sup>と1858 cm<sup>-1</sup>の間で引いた。1883 cm<sup>-1</sup>での吸光度と1929 cm<sup>-1</sup>での吸光度との比を“酸フッ化物指数”(AFI)と定義した:

$$AFI = A_{1883} / A_{1929}$$

ここでA<sub>1883</sub>=1883 cm<sup>-1</sup>での吸光度、そして

$$A_{1929} = 1929 \text{ cm}^{-1} \text{での吸光度。}$$

1883 cm<sup>-1</sup>での酸フッ化物バンドは、モデル化合物としてペルフルオロ(2,2-ジメチル-4-フルオロホルミル-1,3-ジオキサラン)を用いて日盛り校正した。1キログラムあたり10~250ミリ当量の酸フッ化物の範囲内の既知の濃度を有する、ペルフルオロ(1-ブチルテトラヒドロフラン)中の五つの溶液を作り、そして1887 cm<sup>-1</sup>で

$$A_{1929} = 1929 \text{ cm}^{-1} \text{での吸光度。}$$

ジオキソラン環を含まないフルオロポリマーに関する基端分析は、ブクマスターの米国特許4,675,380中に開示されているように行われた。

摩擦粘度は、ディーリィ(Derby)、"摩擦プラスチックのためのレオメータ"、バン ノストランド ラインホールド (Van Nostrand Reinhold)、N.Y. (1982) 中に略略説明された原理に従ってインストロンコンスタント レイト キャピラリー レオメータ (Instron Constant Rate Capillary Rheometer) によって測定した。この装置は、インストロン1123テスト フレーム、ロード セル及びレオメータ パレルから成っていた。ロード セルは、コポリマー溶融物をシリンダー状オリフィスを通してしめるピストンによって発生される荷重を伝えた。それは、4.45~8900 Nで正確な測定をすることができた; しかしながら、実際には、45 N未満の読みは、実用的な要因例えば測定の正確さを損じるパレルの壁上のピストンの引きずり (drag) のために、計算には全く使用しなかった。テスト フレームは、0.0025~50 cm/分のピストン速度を発生させることができた。荷重とピストン速度の両方をIBMのPCXTパーソナル コンピュータによって自動的に記録した。レオメータ パレルはステライト (Stellite) 合金から製造されたが、それ以外は標準デザインであった。それは、径が0.953 cm、長さが40.8 cmで、そして250±0.5℃に電熱的に加熱された。ピストンの先端を正確に機械加工してパレルから13マイクロナークのクリアランスを得た。0.079 cmの径と1.27 cmの長さ

## 特表平3-500547(8)

の酸フッ化物バンドを用いてパーキンエルマー1750FTIR分光計によって吸光度を測定した。1929 cm<sup>-1</sup>での厚さバンドは、51と510マイクロナークの間の厚さを有するコポリマーサンプルに関してフィルム厚さの関数として吸光度を測定することによって日盛り校正した。これらの日盛り校正から、

$$C = 12.3 \times AFI$$

[式中、

Cは、コポリマー1キログラムあたりの酸フッ化物(-COF)蓋のミリ当量での濃度であり、そして

AFIは上の酸フッ化物指数である]

が見出された。

TFE/PD-COポリマー中のカルボン酸濃度の相対尺度は(FTIR)によって得られた。コポリマーサンプルを前のように製造し、そして同じ装置でかつ同じ方法で測定した。次に、生成するスペクトルを、吸光度モードでプロットした。1929 cm<sup>-1</sup>でのバンドを内部厚さバンドとして使用し、そしてこのバンドに関する吸光度を前のように測定した。カルボン酸は、1810±2 cm<sup>-1</sup>での吸光度から測定し、このバンドのためのベースラインは約1830 cm<sup>-1</sup>と1800 cm<sup>-1</sup>の間で引いた。1810 cm<sup>-1</sup>での吸光度と1929 cm<sup>-1</sup>での吸光度との比を“カルボン酸指数”(CAI)と定義した:

$$CAI = A_{1810} / A_{1929}$$

ここでA<sub>1810</sub>=1810 cm<sup>-1</sup>での吸光度、そして

メータのクリアランスを得た。0.079 cmの径と1.27 cmの長さ  
を有するキャピラリー オリフィスをレオメータ パレルに密にくっつけてそれとの熱平衡を確保した。キャピラリーはアームコ (Armo) 17-4ステンレススチールから38~40のロックウエル硬さに加工した。径はテスト ピンによって大きさを加減し (sized) 13マイクロナーク以内のその測定を確保した。もし完全なフロー曲線を描くならば(約1~10,000 sec<sup>-1</sup>のせん断速度範囲にわたって測定された粘度)、約10グラムのサンプルをパレルに仕込みそして手によって圧縮した。ピストンをテスト フレームに取り付けそして5分間コポリマー表面上に静止せしめた。この間にサンプルは熱平衡に達した。この時点で、急激にピストン速度を増すことによってコポリマーをパレルから追い出すのではなく、むしろ速度のランダムなシークエンスを選択した。これは、測定に対する時間及びテスト速度のあり得る効果を分離した。キャピラリーの壁での見かけの速度、見かけのせん断速度及びせん断応力を、ピストン上の荷重、ピストン速度、キャピラリーの長さ、及びパレルの径からコンピュータで算出した。これらの計算をするための式は、標準のテキスト例えばJ.M.ディーリィ、摩擦プラスチックのためのレオメータ、バン ノストランド ラインホールド、ニューヨーク (1982) 中に見いだすことができる。ほとんどの場合においては、100 sec<sup>-1</sup>での速度だけが必要であった。この場合には、5グラムだけのコポリマーをパレル中に仕込み、そして0.0401、0.401、4.01及び0.0401 cm/分のピストン速度をこの順番で選択して、

それぞれ10、100、1000及び10 s e c<sup>-1</sup>での測定値を得た。このようにして必要とされるせん断速度を内包することは、測定の有効性を評価するのを助けた。この手順のその他のすべての部分は、上で概略示したようであった。

ノルトインデックスは、ASTM D 1238に従って測定した。

屈折率は、ASTM D-542-50、屈折計方法に従って測定した。

送られた光の量の保持率は、曲げられた時の光ファイバーの性能の尺度である。光をファイバーの一端から他端に通し、そして送られた光の量A0を測定する。次にファイバーを10mmの棒の端りに100回巻き付け、そして送られた光の量Aを測定する。比A/A0が、送られた光の量の保持率である。

さて本発明を、そのある好ましい実施態様の以下の代表的な実施例を参照して詳細に説明するが、すべての部、割合及びパーセントは、特記しない限り、重量による。略号“m e q”は“ミリ当量”を表す。

#### 実施例1

バドタイプの実験機を備えた36リットルの水平重合釜に21.8 kgの脱酸素水を仕込みそして80℃に加熱した。重合釜を排気しそしてTFEによって少し正圧に加圧した。二回目の排気とそれに続くTFE添加を繰り返して、そして次に重合釜を三回目に排気した。排気された重合釜に、1000atmの脱酸素水中に溶解された35gの過硫酸アンモニウム及び80gの塩化ナトリウム“サーフロン(Surfion)”S1110アルコ界面活性剤(これは實質的にペルフルオロノナン酸アンモニウム

である)を添加した。

攪拌機を80rpmにして、757gの液体PDDを重合釜中に圧入すると55kPaの圧力となった。次に、131kPaの圧力までTFEを添加した。両方のモノマーを添加した後で、100atmの過硫酸アンモニウム(APS)溶液(70g/g)を急速に添加し、そして次にその添加を重合の途中、2ml/分の速度で続けた。41分後に、重合が始まったことを示す34kPaの圧力降下が起きた。この時点から、PDDモノマーを1865g/時間の均一な連続的な速度でそしてTFEを353g/時間の速度で、最初の圧力降下の後で全部で4080gのPDDが添加されるまで、添加した；次に、両方のモノマーの添加を中止した。20kPaの別の圧力降下が起きた後で、過硫酸アンモニウムの添加を中止した；重合釜をベントし、そして内容物を回収した。

15.3%のコポリマー固体を含む冷却された生成物分散液の26.1kgの部分で、4.5kgの脱酸素水と一緒に、23cm(先端から先端まで)の45°角の回転ブレードのタービン攪拌機を備えた106リットルのスチームジャケットの付いたステンレススチール反応機中に移動した。攪拌機を350rpmで回転させ、そして57gのジエチルアミンを添加した。分散液は次第に増粘してゲルになった。30分後に、2200atmのCF<sub>3</sub>Cl-CF<sub>3</sub>Cl(デュポンのフレオン®)13フルオロカーボン)をゆっくりと反応機中に注いだ。ゲルは直ちにコポリマーと水相に分かれた。攪拌機を停止しそして沈降が起きた後で、水を引き取りそしてコポリマーを250rpmで攪拌しながら10分間毎回2

2.7kgの新鮮な水で二回洗浄した。二回目の洗浄水の放出の後で、34kgの新鮮な脱酸素水を添加し、そして反応機の内容物をゆっくりと55℃に加熱してフレオン®113を溶解させて除いた。フレオン®113の放出が止んだ時に、コポリマーと水を反応機の底から取り出しそして濾過した。回収されたコポリマーを120℃の真空オーブン中で乾燥させた。コポリマーAと名付けたこのコポリマーは186℃のT<sub>g</sub>を持っていた。

コポリマーAの一部を容器(chamber)中に置き、この容器を排気し、真空でバージし、そして次に180℃に加熱した。次に、25/75v/vフッ素/窒素ガス混合物を、180℃の温度を保持しながら8.5時間の間コポリマーの上に通した。ガスの流れはコポリマー1部あたり0.027部のフッ素に通した。次に容器を真空でバージしそして冷却し、そしてコポリマーの層を容器から取り出した。分析によってこのコポリマーは12.9m e q/kgコポリマーの酸フッ化物含量を有することが示された。

約1100部の上のフッ素処理されたコポリマーを、2500部の脱酸素水及び30部のジエチルアミンと20℃で約18時間そして次に約80℃で4時間接触させた。コポリマーを蒸気そして120℃の真空オーブン中で3日間乾燥させた。分析は検出できる酸フッ化物がないことを示した。次にこのコポリマーを上で述べた手順におけるように再びフッ素にさらした。フッ素化容器から取り出した後ですべての残留フッ素の完全な排除を確保するために、コポリマーを真空下で4時間130℃

で加熱した。単離されたコポリマーの分析は、3.9m e q/kgコポリマーの酸フッ化物含量及び0.65d e. e.の固有粘度を示した。このコポリマーをコポリマーBと名付けた。

#### 実施例2

第一のフッ素化の後でコポリマーAの別の一部を過熱した空気中で325℃で66時間加熱処理し、そして溶解された樹脂を潤滑剤として少量の水を用いてブレンダー中で破砕した。コポリマーを真空バージ下で50℃で一定の重量まで乾燥させた。この樹脂を上で述べた方法を用いて180℃で8.5時間ガス状フッ素にさらした。反応器を通過したフッ素の量は樹脂1部あたり0.053部であった。単離されたコポリマーは1kgのコポリマーあたり5.0m e qの酸フッ化物を含むことが示された。

サンプルを、蒸留したペルフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン)(2.5~3.5%固体)中に約50℃で溶解させそして強いフリットガラス漏斗を用いて重量で濾過させることによってさらに精製した。次に、ロータリーエバポレータを用いてこの溶液を粘性の溶液(20%~50%)に濃縮した。ロータリーエバポレータから回収された溶液は、追加の量のコポリマーを溶解させるために再使用した。粘性の溶液を数個のアルミニウムトレイ中に注ぎ、そして残りの溶液を濾過された空気が供給された“クリーンルーム”中で正圧下で2~3日にわたって蒸発させた。コポリマーをトレイから取り出し、真空バージしながら約100℃で真空乾燥させ、そして粒の形に粉砕した。このコポリマーをCと名付

けた。

#### 実施例3

実施例1におけるのと同じ重合釜、水位込み、温度、攪拌機rpm、及び排気及びTP2バージ手順を使用した。排気及びバージの後で、1000mlの脱酸素水中、連鎖移動剤としての5mlのシクロヘキサン及び80gの超ガラス「サーフロン」S111を界面活性剤及び35gの硫酸アンモニウムを添加した。PDDモノマー(880g)及び50mlのAPS(70g/l)を添加し、そしてAPSの添加を34kPaの圧力降下によって重合の開始が示されるまで8.5ml/分で行った。重合が開始した後で、APSの添加速度を2ml/分に減らし、そして1815g/時間の速度でのPDDモノマーのそして405g/時間の速度でのTFEの添加を始めた。重合の開始の後で全部で3785gのPDDが添加された時に、両方のモノマーの添加を中止した。20kPaの別の圧力降下が始まった後で、重合釜をベントし、そして生成物を取り出した。

このコポリマー分岐度を測定させ、そしてジエチルアミンゲル化剤を硫酸(0.022部/部コポリマー)によって置き換えた以外は実施例1において述べたようにしてコポリマーを準備した。乾燥されたコポリマーは182°CのT<sub>g</sub>を有していた。次にこのコポリマーの一部を、上で述べたように脂肪酸と窒素の25/75v/v混合物と160°Cで8時間接触させた。この脂肪酸化からの生成物は20meq/kgコポリマーの酸ア化物含量を有していた。次にこの樹脂を水及びジエチル

空気オープン中で105°Cで一晩乾燥させた。次にサンプルを窒素バージしながら105°Cで運搬されているきれいな真空オープンに移しそして一定重量まで乾燥させた。このサンプルをコポリマーDと名付けた。

#### 実施例4

3%のペルフルオロ(プロピルビニルエーテル)(PPVE)を含みそして酸ア化物基を含むことが知られている、TFEとPPVEの溶融加工できるコポリマーの粉末化されたサンプルを0.25-0.3mmの厚さのフィルムに圧縮成形した。これらのフィルムの一枚をジエチルアミンと20°Cで25時間接触させ、そしてもう一枚のフィルムを水中の7%1-ブチルアルコールの溶液と140-150°Cで34時間接触させた。次にこれらのフィルム及び未処理のフィルム対照を窒素中の25容量%の脂肪酸に50°Cで1時間、次に100°Cで2時間、そして次に145°Cで3時間さらした。これらのフィルムを酸ア化物官能性に関してFTIRによって分析した。ジエチルアミン処理されたフィルムは酸ア化物基を示さず、そして1-ブチルアルコール処理されたフィルムはコポリマー1kgあたり僅かに1.75meqの-COF基を示したに過ぎなかったのに対して、対照はコポリマー1kgあたり8.25meqの-COF基の存在を示した。この実験は、TFE/PPVEコポリマーに適用された時の本発明の方法の利点を示す。

#### 比較例1

PDDとTFEのコポリマーを実施例3の一般的手順に従って製造した。コポリマーを硫酸によるゲル化によって準備しそして引き続いてア

ミンと、1/4.5/0.08のポリマー/水/ジエチルアミン比で約80°Cで24時間そして次に20°Cで24時間接触させた。コポリマーをフィルター上で濾し、脱酸素水で洗浄し、そして120°Cの真空オープン中で48時間乾燥させた。

この樹脂のフィルムは、酸ア化物に曝せられる1883cm<sup>-1</sup>での赤外吸収を示さなかったが、カルボン酸のアミン塩に反応すると信じられる1690cm<sup>-1</sup>での大きな吸収を示した。次にこの樹脂を25/75v/v脂肪酸/窒素混合物によって150°Cで5時間処理した。最後の樹脂は、0.41dL/gの固有粘度及び3.8meq/kgコポリマーの酸ア化物含量を有していた。

光学的に純粋なコポリマーを製造するために、サンプルを最初には実施例2におけるように、そして異なる最後のステップで処理した。ペルフルオロ(2-ブチルアトキドロアラン)中のコポリマー溶液を減圧下で約20%固体に濃縮した後で、コポリマーを石油エーテル(b.p. 30-80°C)を用いて沈殿させた。沈殿されたコポリマーを約500mlを、約3リットルの石油エーテルを含む5リットルのステンレススチールのブレンダー中にゆるく攪拌しながらゆっくりと注いだ。それ以上のコポリマーはゴム状の固体として沈殿した。撚線をデカンテーションで除去した。もっと撚線を添加しそしてさらに攪拌した後で、ゴム状の固体は粒状物質に壊れ始めた。次にこのコポリマーサンプルを50%の水性メタノールで洗浄した。液体を真空濾過によって除去した後で、コポリマーサンプルを数個のアルミニウムトレイ中に置きそして

レオン基1/3によってペレット化した。準備された粗製コポリマーは88.8モル%のPDDを含むことが見いだされた；それはさらに1kgのコポリマーあたり11.7meqの-COFを含んでいた。カルボン酸指数は0.12であった；T<sub>g</sub>は175°Cであり、そして固有粘度は1.27dL/gであった。この対照実験は低い量の-COFを除去することを示さなかった。

#### 実施例5

5グラムの比較例1のコポリマーを、240mlのステールのシェーカー(shaker)チューブ中で150°Cで8時間100mlの1-ブチルアルコールと反応せしめた。反応の後で、コポリマーを濾過によって準備し、水で洗浄し、そして100°Cで24時間乾燥させた。準備されたコポリマーを分析して、-COFもエステル基も含まないことを見出した。カルボン酸指数は0.28であった。これは-COF基の除去は完全であったが-COOH基は残ったことを示す。

上のコポリマー4gを、320mlのハステロイ高シェーカーチューブ中で脂肪酸/窒素25/75混合物と反応せしめた。-30°Cでの脂肪酸/窒素混合物の圧力は517kPaであった。反応時間を100°Cに1時間、次に150°Cに8時間加えた。反応の後で、コポリマーをバージして脂肪酸を除去し、そして1kgのコポリマーあたり2.45meqの-COFを含むことを見出した。カルボン酸指数は0.0であった。この実施例は、比較例1のコポリマーが、1-ブチルアルコールによる処理とそれに続く脂肪酸化によって-COOH及び-COF基含

量に因りてかなり改良されたことを示す。

残りの実施例は、本発明のポリマーのいくつかから作られた光ファイバーに関する。

#### 実施例 2

実施例 1 において作られたコポリマー-B をクラッドコポリマーとして使用した。このコポリマーは、161℃の単一のT<sub>g</sub>を持ちそして結晶性の相の存在に帰せられる一次転移点は持たなかった。クラッドコポリマーは、ペルフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン)中の溶液に関して25℃で測定して0.674g/gの固有粘度、250℃で100 sec<sup>-1</sup>のせん断速度で16,800ポアズの熔融粘度、及び1.3045の屈折率を有していた。

コポリマー-B をペルフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン)中に溶解させて15%のコポリマー濃度を有する溶液を生成させた。

コアコポリマーとして使用されたポリメチルメタクリレートは以下のようして製造した。

環状形のリボン撹拌機を備えた反応容器を二軸スクリューのベントされた押出機に直接接続して連続重合装置を形成した。100部のメチルメタクリレート、0.40部の1-ブチルメルカプタン及び0.0015部のジ-1-ブチルペルオキシドから成るモノマー混合物を連続的に反応容器に供給しそして155℃の温度で40時間の平均停留時間の間反応せしめてポリメチルメタクリレートを生成させた。

このようにして生成されたポリメチルメタクリレートを押出機中に導

くことが示された。それ故、それは、ファイバーが固く曲げられねばならない限られた空間中で、例えば、コピー機及びディスプレイ装置中で使用することができる。

#### 実施例 7

実施例 6 において述べられたのと同じ装置中でそして同じ条件下でポリメチルメタクリレートを製造しそして押出す。しかしこの場合においては、第一のベントされた押出機を出るコポリマーは冷却せしめずそしてペレット化せずに、ギアポンプに直接供給して口金を装備した紡糸ヘッドに計量供給する。かくしてポリメチルメタクリレートを980マイクロメートルの径を有するコアファイバーに押出す。

底に穴を有するカップ中のペルフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン)中のコポリマー-B の15%クラッド溶液を通してこのコアファイバーを下向きに通過させることによってこのファイバーの表面をこの溶液によって被覆する。ファイバーは0.1mmの隙間を有して穴を通過して、次に100℃の熱い空気のオープンを通して下に進み、被覆されたファイバーが乾燥されてそして1,000マイクロメートルの外径を有するクラッド光ファイバーが得られる。

650nmでの光ファイバーの光伝送の減衰は前の実施例のそれの約半分である。送られた光の量の保持比は前の実施例におけるのとはほぼ同じであり、これはこの光ファイバーが曲げに対する高い抵抗を有することを示す。

#### 特表平3-500547 (11)

入した。この押出機においては、ベントされたバレル温度は240℃であった；押出しゾーンは230℃であった；そしてベントゾーン中の圧力を0.5kPa絶対圧に維持して熔融されたコポリマーから揮発性成分をベントさせた。コポリマーを導として押出し、冷却し、そしてペレット化し、そして次に230℃に維持された第二のベントされた押出機中に導入し、ギアポンプに輸送し、そして230℃に維持されそして3mmの径のオリフィスを備えた口金を装備した紡糸ヘッドに計量供給した。

口金を出る押出しされたポリメチルメタクリレートを冷却及び固化し、次に5m/分の速度で取り上げ、そして135℃のオープンを通して薄いニャプロールと薄いニャプロールの間を系列的に通過させて、2.0の延伸比で押出物を延伸し、980マイクロメートルの径を有するコアファイバーを作った。

コアファイバーの表面を、被覆によって上で述べたコポリマー-B の15%溶液で被覆し、そして被覆されたファイバーを熱い空気によって乾燥させて1,000マイクロメートルの外径を有するクラッド光ファイバーを得た。

この光ファイバーの光伝送の減衰は、650nmの波長で313dB/kmであった。10mmの径を有する棒の上に100巻きの光ファイバーを巻いた時に、送られた光の量の保持比は60%であった。光ファイバーをほどいた時には、送られた光の量の保持比は91%であった。かくして、この光ファイバーは、曲げに対する非常に高い抵抗を有する

#### 実施例 8

ペルフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン)中の実施例 1 のコポリマー-B の15%濃度を200マイクロメートルの径を有する石英ファイバーの表面を被覆するために使用し、そして被覆されたファイバーを熱い空気によって乾燥させて、石英コア、コポリマー-B クラッドの220マイクロメートルの外径を有する光ファイバーを得た。この光ファイバーの光伝送の減衰は660nmで13dB/kmであった。この光ファイバーを熱い空気のオープン中で150℃で200時間加熱すると光伝送の減衰は16dB/kmに増加した。これは、この光ファイバーが良好な耐熱性を有していたことを示す。

この減衰は米国特許4,530,569の実施例 1 中に示された113dB/kmの値よりかなり低かったが、これは、この実施例の光ファイバーが先行技術のファイバーより大幅に優れていたことを示す。

#### 実施例 9

実施例 3 の生成物D をクラッドコポリマーとして使用した。このコポリマーは、158℃の単一のT<sub>g</sub>だけを持ちそして一次転移点は持たなかったが、これは結晶性の相が存在しないことを示す。

クラッドコポリマーは、ペルフルオロ(2-ブチルテトラヒドロフラン)中の0.1g/dl濃度中で25℃で測定して0.485dL/gの固有粘度、250℃で100 sec<sup>-1</sup>のせん断速度で9,500ポアズの熔融粘度、及び1.3045の屈折率を有していた。

光ファイバーを実施例 6 において述べられたようにして作った。この

光ファイバーの光伝送の減衰は、650nmの波長で302dB/kmであった。10mmの径を有する棒の上に100巻きの光ファイバーを巻いた時に、送られた光の量の保持率は28%であった。そして巻いたファイバーをほどいた時には、送られた光の量の保持率は77%であった。

#### 実施例10

実施例3のコポリマーDをクラッドコポリマーとして使用する以外は実施例6において述べられたようにして光ファイバーを作った。生成する光ファイバーの光伝送の減衰は、850nmの波長において前の実施例のその約半分である。送られた光の量の保持率は前の実施例におけるのとはほぼ同じであり、これはこの光ファイバーが曲げに対する高い抵抗を有することを示す。

#### 実施例11

ビスフェノールAから作られそして25,000の粘度平均分子量を有するポリカーボネート(苛人化皮によって供給されたバンライト(Palite) L-1250W)を270℃に維持されたペントされたパレル押出機に供給した。この押出機はその下流端で230℃に維持されたギアポンプに接続され、そしてこのギアポンプは今度は240℃に維持された押出しゾーンに接続されていた。かくしてコポリマーは、熔融されそしてギアポンプを通過して押出しゾーンに運搬され、そして二つの同心押出しチャンネルを備えた250℃に維持された共押出しヘッドの内側のチャンネルに供給された。

1/cmの比重、及び147℃の融点温度を有していた。生成する光ファイバーを165℃の温度でそして1.5の延伸比で延伸して、980マイクロメートルのコア径及び10マイクロメートルのクラッド厚さを有するクラッド光ファイバーを得た。

この光ファイバーの光伝送の減衰は880nmの波長で1,820dB/kmであった。この光ファイバーを135℃に維持された熱い空気の一室の格中に250時間保持した後で、光ファイバーの光伝送の減衰は1,980dB/kmであった。かくして、この光ファイバーは良好な熱安定性を有することが示された。

#### 実施例13

200マイクロメートルの径を有する石英ファイバーの表面を、ペルフルオロ(2-ブチルチトラとドロフラン)中の実施例3のコポリマーDの20%溶液によって被覆し、そして被覆されたファイバーを乾燥させて、コポリマーDクラッド、石英コアの215マイクロメートルの外径を有する光ファイバーを得た。

この光ファイバーの光伝送の減衰は850nmで7dB/kmであった。この光ファイバーを150℃に維持された空気オープン中で200時間保持した後で、外径の変化は観察されず、そして光伝送の減衰は8dB/kmであった。

#### 比較例2

100部の2,2,2-トリフルオロエチルノタクリレート及び1部のメタクリル酸から成るモノマー混合物に、0.01部のn-オクタメル

同時に、実施例3の熔融されたコポリマーDが、第二の押出機から共押出しヘッドの外側のチャンネルに供給された。

両方のポリマーは、各々4.5mmの径のオリフィスを備えた口金を通して共押出しされた。このようにして押出しされた二層の押出物を冷却し、固化し、そして5m/分の速度で取り上げて、980マイクロメートルの径を有するポリカーボネートコア及び10マイクロメートルの厚さを有するコポリマーDクラッドを持つ光ファイバーを作った。

この光ファイバーの光伝送の減衰は880nmの波長で1,500dB/kmであった。この光ファイバーを空気オープン中で125℃で100時間加熱すると光伝送の減衰は1,700dB/kmに増加し、一方この光ファイバーを85℃及び95%の相対湿度で100時間加熱すると光伝送の減衰は1,610dB/kmに増加した。これは、この光ファイバーが良好な耐熱性及び良好な耐湿性を有していたことを示す。その減衰は、非常に短い長さの応用、例えば時計のダイヤルの照明に適している。

#### 実施例12

実施例11において述べられたのと同じやり方で、クラッド成分としてコポリマーDをそしてコア成分として米国特許4,683,553中に述べられた方法によってポリノタルメタクリレートから製造されたポリグルタルイミドを使用することによって10m/分の取り上げ速度で共押出しを実施した。このポリグルタルイミドは、40%のグルタルイミド化度、5.7のメルトインデックス、1.530の屈折率、1.20g

カブタン及び0.5部のアソビスイソブチロニトリルを添加し、そしてバルク重合を70℃で8時間実施して、1.419の屈折率を有するコポリマーを得た。

このようにして得られたコポリマーの酢酸エチル中の溶液を被覆液として使用した以外は、実施例9において述べられたのと同じやり方でクラッド光ファイバーを製造した。

この光ファイバーの100巻きを10mmの径を有する棒の上に巻いた時に、送られた光の量の保持率は0%であった。光ファイバーをほどいた時でさえ、回収された光の量は僅かに10%であった。

#### 比較例3

80モル%のフェニルビニリデン及び20モル%のテトラフルオロエチレンから成り、128℃の一次転移(軟点)、48%の結晶性(X線回折によって測定された)及び1.405の屈折率を有するコポリマーの40%溶液をクラッドコポリマー溶液として使用して、200マイクロメートル径の石英ファイバー上に被覆した。230マイクロメートルの外径を有するクラッド光ファイバーを実施例13において述べたようにして作った。

この光ファイバーの光伝送の減衰は850nmで120dB/kmであり、そして光ファイバーの外周からの光の漏れが大きかった。光ファイバーを実施例12において述べられたように150℃に加熱した時に、クラッドコポリマーの熔融のためにファイバーはお互にくっつき、そして光伝送能力は完全に失われた。

平成2年4月6日

特許庁長官 吉田文毅 殿

1. 特許出願の表示

PCT/US88/01701

2. 発明の名称

フルオロポリマーの安定化方法

3. 特許出願人

住所 アメリカ合衆国デラウェア州19898ワイルミントン・  
マーケットストリート1007

名称 イー・アイ・デュポン・デ・ニモアス・アンド・  
カンパニー

4. 代理人 〒107

住所 東京都港区赤坂1丁目9番15号

氏名 (6078)弁理士 小田島 平吉

電話 585-2256

(ほか1名)



5. 補正書の提出年月日

1989年12月5日

6. 添付書類の目録

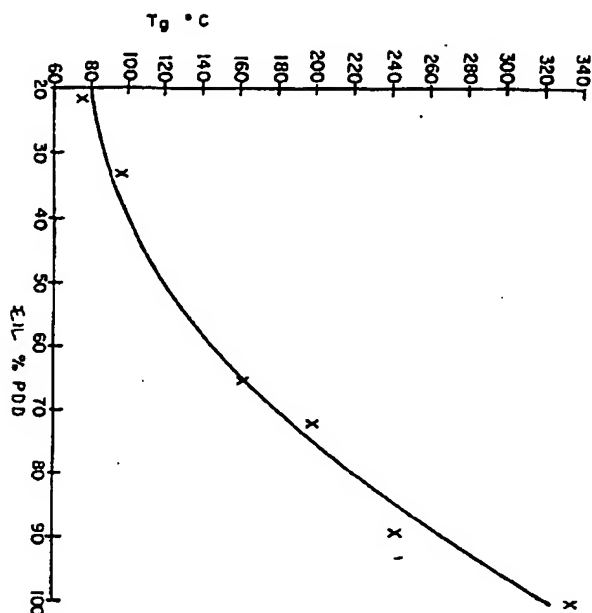
(1) 補正書の享し(翻訳文)

1通

7. 補正の説明

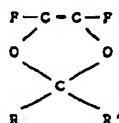
添付された補正書の享し(翻訳文)は請求の範囲第1項の補正  
であります。

請求の範囲第2項~第27項は補正はありません。



請求の範囲

1) テトラフルオロエチレン; クロロトリフルオロエチレン;  $R_1C$   
 $F=C-F$ 。【式中、 $R_1$ は、1~5の炭素原子を有する第一フルオロアル  
キル基、好ましくはペルフルオロアルキル基である】;  $R_2OCF_2C$   
 $F$ 。【式中、 $R_2$ は、 $R_1$ または、エーテル酸素及び4~12の炭素原子  
を含む第一フルオロアルキル基、好ましくはペルフルオロアルキル基で  
ある】; 及び以下の式



【式中、 $R$ 及び $R'$ の各々の一つは、独立にフッ素またはトリフルオロ  
メチル基である】を有するフルオロジオキソールから成る群から選ばれ  
た少なくとも二つのモノマーの、溶融加工できるコポリマーの高熱安  
定性を改良するための方法であって、以下の順次のステップ:

a) 該コポリマーを、 $-COOH$ 及び $-COF$ 基の濃度を基にして  
少なくとも化学量論量の、

(1) 常圧で高くても約30℃の沸点を有する有機アミンから選  
ばれた塩基、及び

(2) 8までの炭素原子を有する第三アルコール

から成る群から選ばれた無水または水性安定剤と約25℃と200℃の  
間の温度で少なくとも15分の時間接触させて中間体を生成させること、

b) 約70℃と150℃の間の温度で該中間体を乾燥しそして乾燥  
させること、

c) 20℃と、該コポリマーが、一次であれまたは二次であれ、そ  
の温度で固相転移を示す最低温度との間の温度で該中間体をフッ素と接  
触させることによって該乾燥された中間体を改良された熱安定性を有す  
るコポリマーに転換させること、そして

d) 反応生成物から過剰のフッ素及び揮発性副生成物を除去しそし  
て該コポリマーを回収すること

の少なくとも一つのサイクルを有して成る方法。

SECRET/USBA/01701

From OCT 2014 16 January 2015 10:00 AM

**Don't miss the new book by Dr. J. H. B. de Vries!**

\_\_\_\_\_

第1頁の続き

⑨Int. Cl. *	識別記号	庁内整理番号
C 08 F 214/24	MKV	7602-4J
214/26	MKQ	7602-4J
216/14	MKZ	6904-4J
220/22	MMT	8620-4J
G 02 B 6/00	3 8 6	7036-2H
	3 9 1	7036-2H

⑩発明者 モーガン, リチャード・エイ アメリカ合衆国ウエストバージニア州26105 ビエンナ・セブンス  
 アベニュー4708  
 ⑪発明者 山 本 隆 広島県佐伯郡大野町216-35